

LAMINATED FILM

Publication number: JP7251487
Publication date: 1995-10-03
Inventor: KOTANI KOZO; KAWAKITA TOSHIO; SAKATANI TAIICHI;
KURODA TOSHIYA
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- International: C08J3/24; B32B27/18; B32B27/30; C08K7/00; C08L29/04;
C09C1/40; C09C1/42; C08J3/24; B32B27/18; B32B27/30;
C08K7/00; C08L29/00; C09C1/40; (IPC1-7): B32B27/30;
B32B27/18; C08J3/24; C08K7/00; C08L29/04; C09C1/42
- European:
Application number: JP19950009866 19950125
Priority number(s): JP19950009866 19950125; JP19940006470 19940125

Report a data error here

Abstract of JP7251487

PURPOSE:To provide a laminated film having high-level gas barrier properties. **CONSTITUTION:**A laminated film consists of at least one layer of a resin composition which contains an inorganic layer-like chemical compound with a granular size of at most 5 μ m and an aspect ratio of at least 50 to at most 5000 and poly(vinyl alcohol), and also with the volume ratio of [inorganic layer-like chemical compound/poly(vinyl alcohol)] being within a range of (5/95)-(30/70), on a base layer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-251487

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30	1 0 2	8115-4F		
27/18		Z 8413-4F		
C 0 8 J 3/24	C E X	Z		
C 0 8 K 7/00	K C J			
C 0 8 L 29/04	L G M			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-9866

(22) 出願日 平成7年(1995)1月25日

(31) 優先権主張番号 特願平6-6470

(32) 優先日 平6(1994)1月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 児谷 晃造

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 川北 敏夫

東京都中央区新川2丁目27番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 阪谷 泰一

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【目的】 ハイレベルの気体遮断性を有する積層フィルムを提供すること。

【構成】 基材層に、粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とポリビニルアルコールを含み、(無機層状化合物/ポリビニルアルコール)の体積比が(5/95)~(30/70)の範囲である樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有してなる積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材層に、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とポリビニルアルコールを含み、（無機層状化合物／ポリビニルアルコール）の体積比が $(5/95) \sim (30/70)$ の範囲である樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有してなる積層フィルム。

【請求項2】 無機層状化合物が、溶媒に膨潤・へき開することを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 無機層状化合物が、膨潤性をもつ粘土鉱物であることを特徴とする請求項2記載の積層フィルム。

【請求項4】 無機層状化合物のアスペクト比が、200～3000であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の積層フィルム。

【請求項5】（無機層状化合物／樹脂）の体積比が $(7/93) \sim (17/83)$ の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【請求項6】 無機層状化合物層に水素結合性基用架橋剤を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。

【請求項7】 水素結合性基用架橋剤がジルコニア化合物であることを特徴とする請求項6に記載の積層フィルム。

【請求項8】 無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながら、溶媒を系から除去することにより得られる請求項1～7のいずれか1項に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1項に記載の積層フィルムを少なくとも1層有する積層フィルムまたは積層体。

【請求項10】 30°C 、60%RH下での酸素透過度が $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項9または請求項1～7のいずれか1項に記載の積層フィルムまたは積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスバリア性に優れた積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 包装に求められる機能は多岐にわたるが、内容物保護性としての各種ガスバリア性は食品の保存性を左右する大切な性質であり、流通形態、包装技術の多様化、添加物規制、嗜好の変化などにより、その必要性はますます大きくなっている。そして、ガスバリア性は一般プラスチック材料の弱点でもあった。食品の変質要因としては、酸素、光、熱、水分等があげられ、とりわけ酸素はその起因物質として重要である。バリア材は酸素を有効に遮断すると同時にガス充填や真空包装などの食品の変質を制御する手段にとってもなくてはなら

ない材料であり、酸素ガスだけでなく各種のガス、有機溶剤蒸気、香気などのバリア機能を有することにより、防錆、防臭、昇華防止に利用でき、菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、炭酸ガス飲料容器等の食品、化粧品、農薬、医療等の多くの分野で利用されている。

【0003】 熱可塑性樹脂よりなるフィルムの中で、特に配向されたポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等のフィルムは、優れた力学的性質や、耐熱性、透明性などを有し広く包装材料として用いられている。しかし、これらのフィルムを食品包装用として用いる場合には、酸素やその他の気体の遮断性が不十分であるため、酸化劣化や好気性微生物による内容物の変質を招き易かったり、香気成分が透過してしまい、風味が失われたり、外界の水分で内容物が湿らされて口当りが悪くなったり、と種々の問題を生じがちである。そこで通常は他のガスバリア性の良い膜層を積層するなどの方法がとられている場合が多い。

【0004】 従来より、ガスバリア性の小さい透明プラスチック素材も種々知られており、例えば、ポリビニルアルコールやポリエチレンビニルアルコール共重合体およびポリ塩化ビニリデン系樹脂からなるフィルム等があるものの、缶詰、瓶詰に用いられる金属やガラス素材は酸素透過度がほとんど零であるのに対して、これらプラスチック素材は未だ無視できない程度の酸素を透過するものである。

【0005】 そのほか、ガスバリア性発現の方法として、樹脂中への扁平形態の無機物の分散方法があり、特開平3-30944号公報には、ポリビニルアルコールと合成ヘクトライトとが重量で20:80の比である塗工組成物を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（OPET）上に塗布乾燥させ、被覆フィルムとする方法が記載されている。しかしながら、この技術において得られるフィルムは、ガスバリア性について、未だ充分なものではなく、必ずしも満足できるものとはいえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を解決し、ハイレベルのガスバリア性を有するフィルムを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため鋭意検討した結果、基材層上に、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とポリビニルアルコールを含み、（無機層状化合物／ポリビニルアルコール）の体積比が $(5/95) \sim (30/70)$ の範囲である樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有してなる積層フィルムが著しく優れたガスバリア性が発現されることを見だし、本発明に至った。

【0008】 すなわち本発明は、基材層に、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層

状化合物とポリビニルアルコールを含み、(無機層状化合物/ポリビニルアルコール)の体積比が(5/95)~(30/70)の範囲である樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有してなる積層フィルムに関するものである。

【0009】本発明に用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物をいう。換言すれば、「層状化合物」とは、層状構造を有する化合物ないし物質であり、「層状構造」とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファンデルワールス力等の弱い結合力によって平行に積み重なった構造をいう。本発明に使用可能な「無機層状化合物」は後述する方法により測定したアスペクト比が50以上5000以下で粒径が5 μ m以下であるものならば特に限定されない。ガスバリア性の点からはアスペクト比100以上(特に200以上)であることが好ましい。上記アスペクト比が50未満では、ガスバリア性の発現が不十分となる。一方アスペクト比が5000を越える無機層状化合物を得ることは技術的に難しく、またコストないし経済的にも高価なものとなる。製造容易性の点からは、このアスペクト比は2000以下(さらには1500以下)であることが好ましい。ガスバリア性および製造容易性のバランスの点からは、このアスペクト比は200~3000の範囲であることが更に好ましい。フィルムとした際の製膜性ないし成形性の点からは、後述する方法により測定した「粒径」が5 μ m以下であることが好ましい。この粒径が5 μ mを越えると、樹脂組成物としての製膜性ないし成形性が低下する傾向が生じる。樹脂組成物の透明性の点からは、この粒径は3 μ m以下であることが好ましい。本発明のフィルムを透明性が重視される用途(例えば食品用途)に用いる場合には、この粒径は1 μ m以下であることが、特に好ましい。また、この透明性は、波長500nmの全光線透過率で、80%以上(さらには85%以上)の程度であることが好ましい。このような透明性は、例えば、市販の分光光度計(日立製作所製、自記分光光度計330型)で好適に測定する事が可能である。無機層状化合物の具体例としては、グラフアイト、リン酸塩系誘導体型化合物(リン酸ジルコニウム系化合物)、カルコゲン化物〔IV族(Ti, Zr, Hf)、V族(V, Nb, Ta)およびVI族(Mo, W)のジカルコゲン化物であり、式MX₂で表わされる。ここで、Xはカルコゲン(S, Se, Te)を示す。〕、粘土系鉱物などをあげることができる。

【0010】樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるので、本発明で用いられる無機層状化合物の粒径は、溶媒中、動的光散乱法により求めた値である。動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、溶媒中の粒径に近いと考えることができる。

【0011】本発明で用いられる無機層状化合物のアスペクト比(Z)とは、 $Z = L/a$ なる関係で示される。

〔Lは、溶媒中、動的光散乱法により求めた粒径であり、aは、無機層状化合物の単位厚みである(単位厚みaは、粉末X線回折法などによって無機層状化合物単独の測定で決められる値である。)〕。但し、 $Z = L/a$ に於いて、組成物の粉末X線回折から得られた面間隔dが存在し、 $a < d$ なる関係を満たす。ここで、 $d - a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅より大であることが必要である。Zは、樹脂組成物中の無機層状化合物の真のアスペクト比とは必ずしもいえないが、下記の理由から、かなり妥当性のあるものである。

【0012】樹脂組成物中の無機層状化合物のアスペクト比は直接測定がきわめて困難である。組成物の粉末X線回折法で得られた面間隔d、と無機層状化合物単独の粉末X線回折測定で決められる単位厚みaの間に $a < d$ なる関係があり、 $d - a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅以上であれば、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることになり、よって無機層状化合物の厚みは単位厚みaとなっていることは明らかである。また、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合を考えれば、樹脂中での無機層状化合物の粒径は溶媒中のそれとかなり近いと考えることができる(但し、動的光散乱法で求められる粒径Lは、無機層状化合物の長径 L_{max} を越えることはないと考えられるから、真のアスペクト比 L_{max}/a は、本発明でのアスペクト比の定義Zを下回することは理論的には有り得ない。)。上記2点から、本発明のアスペクト比の定義は妥当性の比較的高いものと考えられる。本発明において、アスペクト比または粒径とは、上記で定義したアスペクト比、粒径を意味するものである。a、dの求め方についての詳細については、例えば、岩生周一ら編、粘土の事典、35頁以下および271頁以下、1985年、(株)朝倉書店を参照することができる(さらには、図5~11を参照)。また、組成物中の樹脂1本鎖の幅はシミュレーション計算等により求めることが可能であるが(例えば、岡村ら、高分子化学序論、103から110頁、1981年、化学同人を参照)、ポリビニルアルコールの場合には4~5オングストロームである(水分子では2~3オングストローム)。このように樹脂組成物の粉末X線回折において観測される回折ピーク(面間隔dに対応)の積分強度は、基準となる回折ピーク(面間隔aに対応)の積分強度に対する相対比で2以上(さらには10以上)であることが好ましい。図5は、無機層状化合物のX線回折ピークと、該化合物の単位厚みaとの関係を模式的に示すグラフである。図6は、無機層状化合物を含む樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の面間隔dとの関係を模式的に示すグラフである。図7は、面間

隔 d に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合における樹脂組成物の X 線回折ピークと、該組成物の面間隔 d との関係を示す模式的なグラフである。この図においては、 $2\theta d$ より低角側のベースラインをのぞいた部分の面積を、面間隔 d に対応するピークとしている（ θd は「単位厚み a + 樹脂一本鎖の幅」に相当する回折角である）。図 8 は、ポリビニルアルコール PVA117H/クニピア F 組成物の X 線回折ピークを示すグラフおよびクニピア F（モンモリロナイト）の X 線回折ピークを示すグラフである。図 9 は、面間隔 $d = 19.62$ オングストロームの組成物の X 線回折ピーク（図 6 のパターン）を示すグラフである。図 10 は、面間隔 $d = 32.94$ オングストロームの組成物の X 線回折ピーク（図 6 と図 7 のパターン）を示すグラフである。図 11 は、面間隔 d が 44.13 オングストローム以上の組成物の X 線回折ピーク（図 7 のパターン）を示すグラフである。

【0013】大きなアスペクト比を有する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。本発明に用いる無機層状化合物の溶媒への「膨潤・へき開」性の程度は、以下の「膨潤・へき開」試験により評価することができる。該無機層状化合物の膨潤性は、下記膨潤性試験において約 5 以上（さらには約 20 以上）の程度であることが好ましい。一方、該無機層状化合物のへき開性は、下記へき開性試験において約 5 以上（さらには約 20 以上）の程度であることが好ましい。これらの場合、溶媒としては、無機層状化合物の密度より小さい密度を有する溶媒を用いる。無機層状化合物が天然の膨潤性粘土鉱物である場合、該溶媒としては、水を用いることが好ましい。

〈膨潤性試験〉：無機層状化合物 2 g を溶媒 100 mL にゆっくり加える（100 mL メスシリンダーを容器とする）。ふりまぜ、静置後、 23°C 、24 時間後の無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛りから前者（無機層状化合物分散層）の体積を読む。この数値が大きいほど膨潤性が高い。

〈へき開性試験〉：無機層状化合物 30 g を溶媒 1500 mL にゆっくり加え、分散機（浅田鉄工（株）製、デスパー MH-L、羽根径 52 mm、回転数 3100 rpm、容器容量 3 L、底面-羽根間の距離 28 mm）にて周速 8.5 m/sec で 90 分間分散した後（ 23°C ）、分散液 100 mL をとり 100 mL メスシリンダーにいれ 60 分静置後、上澄みとの界面の目盛りから無機層状化合物分散層の体積を読む。この数値が大きいほどへき開性が高い。溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が好ましく使用可能である。粘土系鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした 8 面体層を有する 2 層構造よりな

るタイプと、シリカの 4 面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした 8 面体層を両側から挟んだ 3 層構造よりなるタイプに分類される。前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができる。後者としては層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等をあげることができる。

【0014】本無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、特に限定されないが、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0015】本発明の無機層状化合物含有層に用いられるポリビニルアルコールとは、ビニルアルコールのモノマー単位を主成分として有するポリマーである。このような「ポリビニルアルコール」としては、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解ないしエステル交換（けん化）して得られるポリマー（正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったもの）や、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ピバリン酸ビニル重合体、 t -ブチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体等をけん化して得られるポリマーがあげられる（「ポリビニルアルコール」の詳細については、例えば、ポバール会編、「PVA の世界」、1992 年、（株）高分子刊行会；長野ら、ポバール、1981 年、（株）高分子刊行会を参照することができる）。ポリビニルアルコールにおける「けん化」の程度はモル百分率で 70% 以上が好ましく、85% 以上のものがさらに好ましく、98% 以上のいわゆる完全けん化品がさらに好ましい。また、重合度は 100 以上 5000 以下が好ましい（さらには、200 以上 3000 以下が好ましい）。

【0016】本発明で用いられる水素結合性基用架橋剤としては特に限定されないが、例えば、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、メラミン系カップリング剤、エポキシ系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤、銅化合物、ジルコニア化合物などが挙げられ、より好ましくは、ジルコニア化合物が挙げられる。

【0017】ジルコニア化合物の具体例としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、4 塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどの鉱酸のジルコニウ

ム塩、蟻酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウムなどの有機酸のジルコニウム塩、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、蔞酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウムなどのジルコニウム錯塩、などがあげられる。

【0018】水素結合性基用架橋剤の添加量は、架橋剤の架橋生成基のモル数(CN)と高水素結合性樹脂の水素結合性基のモル数(HN)の比(K)〔即ち、 $K = CN / HN$ 〕が、0.001以上10以下の範囲であれば、特に限定されないが、好ましくは、0.01以上1以下の範囲である。

【0019】本発明において用いられる無機層状化合物と樹脂との組成比(体積比)は、(無機層状化合物/樹脂)の体積比が、5/95~30/70の範囲であり、膜の柔軟性がよく、基材からの剥離や折曲げによるバリア性低下が抑制される。さらに、7/93~17/83の範囲では折曲げによるバリア性低下がほとんどなくなりかつ高いバリア性が得られるという利点がある。

【0020】無機層状化合物とポリビニルアルコールよりなる組成物の配合方法は、特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコールを溶解させた液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合後、溶媒を除く方法、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液をポリビニルアルコールに添加し、溶媒を除く方法、ポリビニルアルコールを溶解させた液に無機層状化合物を加え、膨潤・へき開させた分散液とし、溶媒を除く方法、またポリビニルアルコールと無機層状化合物を熱混練する方法、などが挙げられる。とりわけ大きなアスペクト比を容易に得る方法として前3者が好ましく用いられる。

【0021】上述の前3者の方法において、溶媒を系から除去後、110℃以上220℃以下で熱エージングすることにより、とりわけフィルムの耐水性(耐水環境テスト後のバリア性の意味)が向上する。エージング時間に限定はないが、フィルムが少なくとも設定温度に到達する必要があり、例えば熱風乾燥機のような熱媒接触による方法の場合、1秒以上100分以下が好ましい。熱源についても特に限定はなく、熱ロール接触、熱媒接触(空気、オイルなど)、赤外線加熱、マイクロ波加熱、など種々のものが適用できる。

【0022】本発明の基材層に用いられる基材は、特に限定されず、樹脂、紙、アルミ箔、木材、布、不織布などの一般的な基材が挙げられる。基材として用いられる樹脂としては、ポリエチレン(低密度、高密度)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重

合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂をはじめとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、などのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレン、アクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース誘導体などの水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶樹脂などのエンジニアリングプラスチック系樹脂などがあげられる。

【0023】本発明の基材層に用いられる樹脂層としては、強度や光沢の点で延伸処理、とりわけ2軸延伸処理されたフィルムが用いられる。たとえば2軸延伸ポリプロピレンフィルム、2軸延伸ポリアミドフィルム、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムなど、があげられる。

【0024】また、本発明の積層フィルムの積層方法としては、特に限定はされない。基材層に無機層状化合物を含む層を積層するには、無機層状化合物と樹脂を含む組成物の塗工液を基材表面に塗布、乾燥、熱処理を行うコーティング方法、無機層状化合物を含む層を後から基材にラミネートする方法、また、無機層状化合物を含む層に樹脂を押し出しラミネートする方法、などが好ましい。また、両者の界面はコロナ処理やアンカーコート剤などの処理がされていてもよい。コーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0025】無機層状化合物を含む層の膜厚は、特に限定はないが、乾燥厚みで10μm以下が好ましく、さらに1μm以下がより好ましい(1μm以下では積層体の透明性が著しく高いという長所も合わせもつため、透明性の必要な用途にはさらに好ましい)。下限については特に制限はないが、効果的なガスバリアー性効果を得るためには1nm以上であることが好ましい。

【0026】また、本発明の積層フィルムは目的によっ

て他の基材を積層することができる。その基材は、特に限定されず、前述したような樹脂、紙、アルミ箔、木材、布、不織布などの一般的な基材が挙げられる。

【0027】また、本発明はその効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等のさまざまな添加剤を混合してもよい。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、基材層上に、粒径が5 μm 以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物とポリビニルアルコールを含み、（無機層状化合物／ポリビニルアルコール）の体積比が（5／95）～（30／70）の範囲である樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有してなる積層フィルムを用いることで、これまでにないハイレベルのガスバリア性を得ることが可能となる。実施例にもあるように、無機層状化合物のアスペクト比の小さなものは、ガスバリア性付与効果が小さく、また、無機層状化合物の体積分率がある程度小さいほど折れ曲げに対してピンホールなどができにくくなり、膜の脱落やさらに無機層状化合物を含む層に他の基材を積層したときの剥離強度などが大きく改良されていることがわかる。

【0029】本発明のフィルムは包装材料としては、食品用途としては、味噌、漬物、惣菜、ベビーフード、佃煮、こんにゃく、ちくわ、蒲鉾、水産加工品、ミートボール、ハンバーグ、ジンギスカン、ハム、ソーセージ、その他畜肉加工品、緑茶、コーヒー、紅茶、鰹節、とろろ昆布、ポテトチップス・バターピーナッツなど油菓子、米菓、ビスケット、クッキー、ケーキ、饅頭、カステラ、チーズ、バター、切り餅、スープ、ソース、ラーメン、などに広範に用いられ、さらにはペットフード、農業・肥料、輸液パックなどの他にも、半導体包装、酸化性薬品包装、精密材料包装など医療、電子、化学、機械などの産業材料包装などに、広範な用途に用いられるものである。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】各種物性の測定方法を以下に記す。

【酸素透過度】酸素透過度測定装置（OX-TRAN 10/50A, MOCON社製）、温度30℃（調湿恒温槽20℃）で測定した（相対湿度は約60%を示した）。

【折れ曲げテスト】積層フィルムの無機層状化合物含有層側に、ウレタン系接着剤（三洋化成製：ユーフレックスJ3）を用いて、無延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡製：パイレンフィルムCT厚み50 μm ）をドライラミネートしたフィルムをサンプリングし、1 cm間隔で格子状に折り曲げ、そのフィルムについて上記の酸素透過度測定を行った。折れ曲げにより、無機層状化合物含有層にピンホールができると酸素透過度が大きくなることになる。

【膜強度テスト】積層フィルムの無機層状化合物含有層

側に、セロハンテープを貼り、90度剥離テストを行った。無機層状化合物含有層が破壊したものを×、なかったものを○で表した。

【厚み測定】0.5 μm 以上はデジタル厚み計により測定した。0.5 μm 未満は重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、さらに組成物比重で除した。）または、本発明の組成物と基材の積層体の場合などは、元素分析法（積層体の特定無機元素分析値（組成物層由来）と無機層状化合物単独の特定元素分率の比から本発明の樹脂組成物層と基材の比を求める方法）によった。

【粒径測定】超微粒子粒度分析計（B1-90, ブルックヘブン社製）、温度25℃、水溶媒の条件で測定した。動的光散乱法による光子相関法から求めた中心径を粒径Lとした。

【アスペクト比計算】X線回折装置（XD-5A、

（株）島津製作所製）を用い、無機層状化合物単独と樹脂組成物の粉末法による回折測定を行った。これにより無機層状化合物の面間隔（単位厚み）aを求め、さらに樹脂組成物の回折測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の方法で求めた粒径Lをもちいて、アスペクト比Zは、 $Z = L / a$ の式により決定した。

【0032】【実施例1】天然モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製：クニピアF）をイオン交換水（0.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に1 wt %となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液（A液）とする。当該天然モンモリロナイトの粒径は560 nm、粉末X線回折から得られるa値は1.2156 nmであり、アスペクト比Zは461である。また、ポリビニルアルコール（PVA 117H；（株）クラレ製、ケン化度：99.6%、重合度1700）をイオン交換水（0.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に1 wt %となるように溶解させこれを樹脂溶液（B液）とする。A液とB液とをそれぞれの固形成分比（体積比）が無機層状化合物／樹脂＝5.3／94.7となるように混合し、これを塗工液とした。厚さ20 μm の2軸延伸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡製：パイレンフィルムOT）をコロナ処理後、組成液をグラビア塗工（テストコーター；康井精機（株）製：マイクログラビア塗工法、塗工速度3 m／分、乾燥温度80℃（入口側ヒーター）100℃（出口側ヒーター））し、た。当該塗工層の乾燥厚みは0.8 μm であった。得られた積層フィルムについて、酸素透過度、折り曲げテスト、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り優れたものであった。（第2表）

【実施例2～7】無機層状化合物、無機層状化合物とポリビニルアルコールの比、をそれぞれ第1表に示した構成で、実施例1の方法で、積層フィルムを作製し、酸素透過度、折り曲げテスト、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り優れたものであった。

(第2表)

【実施例8】水素結合性基用架橋剤として、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一稀元素工業 製 ジルコゾールAC7（酸化ジルコニウム換算で15wt% 含有水溶液））をポリビニルアルコールの水酸基15モルに対してジルコニウム元素1モルの比になるようにA液B液の混合液に加えた。その他、基材を2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製：ルミラー）にした以外は、第1表に記した構成で、実施例1と同様にして、酸素透過度、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り優れたものであった。（第2表）

【実施例9】水素結合性基用架橋剤として、炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一稀元素工業 製 ジルコゾールAC7（酸化ジルコニウム換算で15wt% 含有水溶液））をポリビニルアルコールの水酸基15モルに対してジルコニウム元素1モルの比になるようにA液B液の混合液に加えた。第1表に記した構成であるほかは、実施例7と同様にして製膜後、膜を180℃、5分加熱処理し、積層フィルムを得た。酸素透過度、膜強度テストをそれぞれ行った結果は第2表に示した通り優れたものであった。（第2表）

【比較例1、2】アスペクト比の小さい無機層状化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして第1表の構成のフィルムを得、酸素透過度、折り曲げテスト、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り、

ガスバリア性に大きく劣ったものであった。（第2表）

【比較例3】無機層状化合物とポリビニルアルコールの比、を第1表に示した構成で、実施例1の方法で、積層フィルムを作製し、酸素透過度、折り曲げテスト、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り、折り曲げ性に著しく劣り、膜強度も弱いものであった。（第2表）

【比較例4】無機層状化合物とポリビニルアルコールの比、を第1表に示した構成で、実施例1の方法で、積層フィルムを作製し、酸素透過度、折り曲げテスト、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り、折り曲げ性に著しく劣り、膜強度も弱いものであった。（第2表）

【比較例5】無機層状化合物とポリビニルアルコールの比、水素結合性基用架橋剤、を第1表に示した構成で、実施例9の方法で、積層フィルムを作製し、酸素透過度、膜強度テストをそれぞれ行った。結果は第2表に示した通り、膜強度の弱いものであった。（第2表）

【比較例6】厚さ20μmの2軸延伸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡製：パイレンフィルムOT）の酸素透過度は1000cc/m²・day・atm 以上ときわめてガスバリア性に劣るものであった。

【0033】

【表1】

	基材層(厚み μm)	無機層状化合物含有層 [無機物/樹脂 体積比] (厚 μm)
実施例1	OPP(20)	F/H[5.3/94.7](0.8)
実施例2	OPP(20)	F/H[11/89](0.8)
実施例3	OPP(20)	F/H[14/86](0.8)
実施例4	OPP(20)	F/H[16.5/83.5](0.8)
実施例5	OPP(20)	F/H[20/80](0.8)
実施例6	OPP(20)	F/H[25/75](0.8)
実施例7	OPP(20)	NA/H[25/75](0.8)
実施例8	OPET(25)	F/H[16.5/83.5](0.8)Z
実施例9	OPET(25)	F/H[20/80](0.8)ZA
比較例1	OPP(20)	L/117[50/50](0.8)
比較例2	OPP(20)	L/117[20/80](0.8)
比較例3	OPP(20)	F/H[50/50](0.8)
比較例4	OPP(20)	H[0/100](0.8)
比較例5	OPET(25)	NA/H[50/50](0.8)ZA
比較例6	OPP(20)	なし

【表2】

	酸素透過度 (30℃,60%RH) cc/m ² ・d・atm	折り曲げテスト	膜強度テスト
実施例1	0.3	0.3	○
実施例2	0.2	0.2	○
実施例3	0.1以下	0.3	○
実施例4	0.1以下	0.5	○
実施例5	0.1以下	0.8	○
実施例6	0.1以下	1.0	○
実施例7	0.1以下	1.0	○
実施例8	0.1以下	-----	○
実施例9	0.1以下	-----	○
比較例1	2.9	4.4	×
比較例2	3.2	3.8	○
比較例3	0.1以下	2.2	×
比較例4	3.5	3.5	○
比較例5	0.1以下	-----	×
比較例6	1000以上	-----	-----

略号

CPP：ポリプロピレンフィルム（東洋紡製：品名パイレンフィルムCT）

OPP：2軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡製：品名パイレンフィルムOT）

OPET：2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製：品名ルミラー）

NA：テトラシリリクマイカ微粉化品（トピー工業：品名NaTs）粒径/a値/Z=977nm/0.9557nm/1043

F：天然モンモリロナイト（クニミネ工業：品名クニピアF）粒径/a値/Z=560nm/1.2156nm/461

L：合成ヘクトライト（日本シリカ工業：品名ラポナイトXLS）粒径/a値/Z=35nm/約1nm（回折ピークブロード）/約35

H：ポリビニルアルコール（クラレ製：ポバール117H，重合度1700，けん化度99.6モル%）

117：ポリビニルアルコール（クラレ製：ポバール117，重合度1700，けん化度98.5モル%）

Z：炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液（第一稀元素工業製：ジルコゾールAC7）

A：180℃、5分加熱処理

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明の積層フィルムの断面のフィルム構成の1概念図である。

【図2】第2図は、本発明の積層フィルムの断面のフィルム構成の1概念図である。

【図3】第3図は、本発明の積層フィルムの断面のフィルム構成の1概念図である。

【図4】第4図は、本発明の積層フィルムの断面のフィルム構成の1概念図である。

【図5】第5図は、無機層状化合物のX線回折ピークと、該化合物の単位厚み a との関係を模式的に示すグラフである。

【図6】第6図は、無機層状化合物を含む樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の面間隔 d との関係を模式的に示すグラフである。

【図7】第7図は、面間隔 d に対応するピークがハロー（ないしバックグラウンド）と重なって検出することが困難な場合における樹脂組成物のX線回折ピークと、該組成物の面間隔 d との関係を模式的に示すグラフである。

【図8】第8図は、ポリビニルアルコールPVA117H/クニピアF組成物のX線回折ピークを示すグラフおよびクニピアF（モンモリロナイト）のX線回折ピーク*

*を示すグラフである。

【図9】第9図は、面間隔 $d = 19.62$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（図6のパターン）を示すグラフである。

【図10】第10図は、面間隔 $d = 32.94$ オングストロームの組成物のX線回折ピーク（図6と図7のパターン）を示すグラフである。

【図11】第11図は、面間隔 d が 44.13 オングストローム以上の組成物のX線回折ピーク（図7のパターン）を示すグラフである。

【符号の説明】

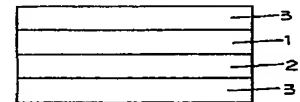
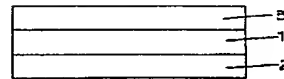
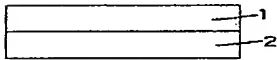
- 1 無機層状化合物を含む層
- 2 基材層
- 3 その他の基材層

【図1】

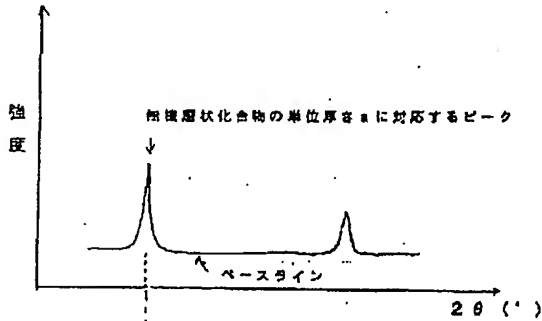
【図2】

【図3】

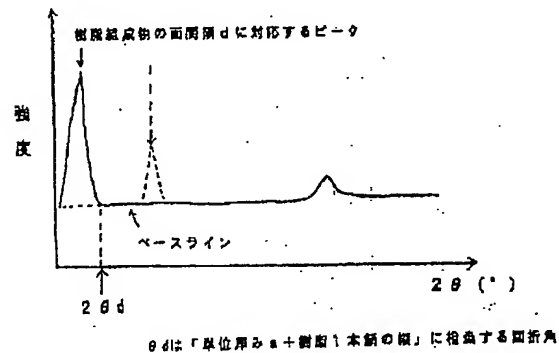
【図4】



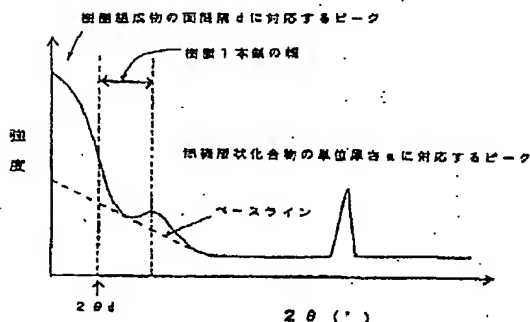
【図5】



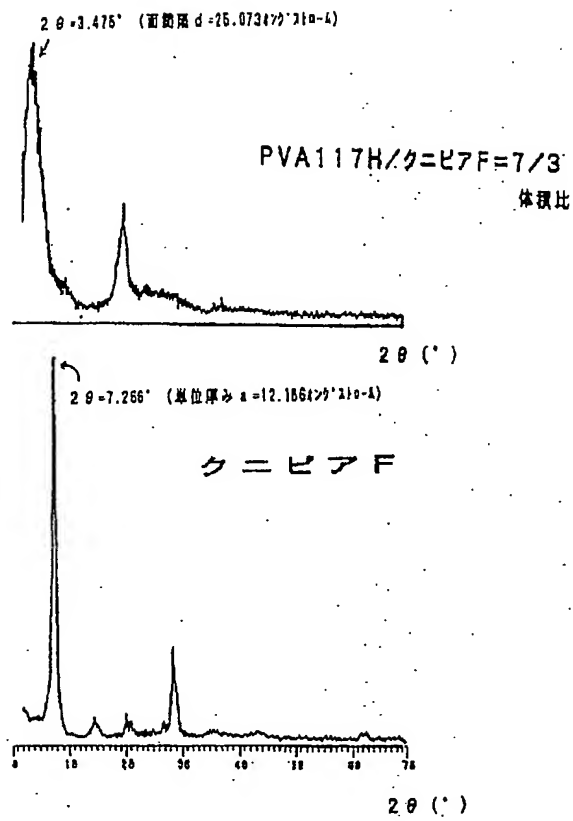
【図6】



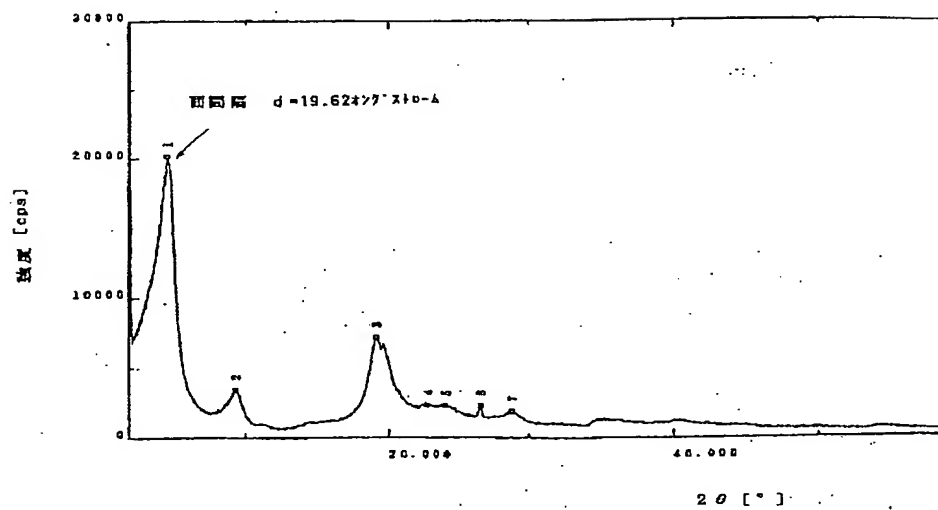
【図7】



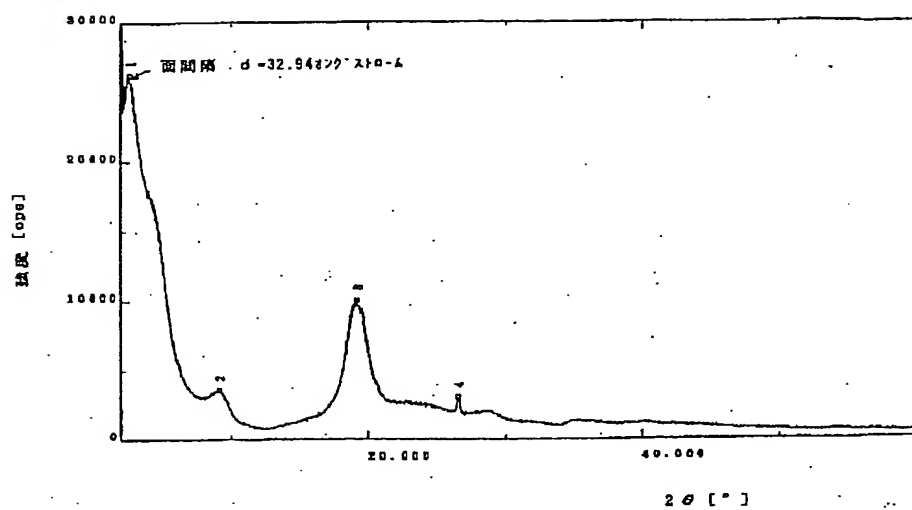
【図8】



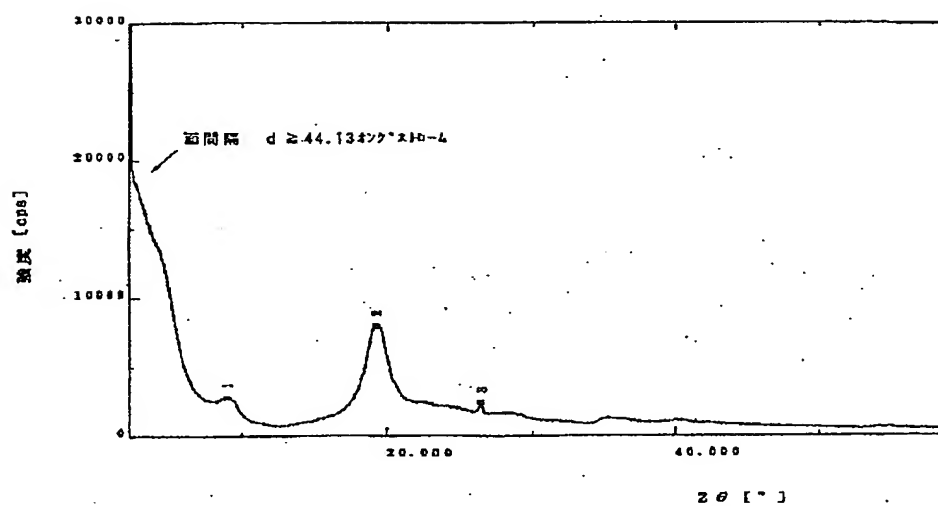
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09C 1/42

識別記号

PBC

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 黒田 俊也

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

Family list
37 family members for: JP7251487
Derived from 28 applications

- 1 Resin composition, laminate, and laminated film
Publication info: AU678095B B2 - 1997-05-15
- 2 Laminate, laminated film and molding
Publication info: AU686305B B2 - 1998-02-05
- 3 Resin composition, laminate, and laminated film
Publication info: AU1466495 A - 1995-08-08
- 4 Laminate, laminated film and molding
Publication info: AU1466595 A - 1995-08-08
- 5 RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND LAMINATED FILM
Publication info: CA2158942 A1 - 1995-07-27
- 6 BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION, FILM AND MOLDING
Publication info: CA2158944 A1 - 1995-07-27
- 7 LAMINATE, LAMINATED FILM AND MOLDING
Publication info: CA2158945 A1 - 1995-07-27
- 8 Resin composition, laminate, and laminated film
Publication info: CN1068360C C - 2001-07-11
CN1123035 A - 1996-05-22
- 9 Laminate, laminated film and molding
Publication info: CN1076662C C - 2001-12-26
CN1122117 A - 1996-05-08
- 10 No title available
Publication info: DE69511187D D1 - 1999-09-09
- 11 RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND LAMINATED FILM
Publication info: DE69511187T T2 - 2000-04-27
- 12 No title available
Publication info: DE69534495D D1 - 2006-02-16
- 13 LAMINATE, LAMINATED FILM AND MOLDING
Publication info: EP0691202 A1 - 1996-01-10
EP0691202 A4 - 1999-11-17
EP0691202 B1 - 2005-10-05
- 14 RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND LAMINATED FILM
Publication info: EP0691376 A1 - 1996-01-10
EP0691376 A4 - 1996-07-03
EP0691376 B1 - 1999-08-04
- 15 BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION, FILM AND MOLDING
Publication info: EP0691381 A1 - 1996-01-10
EP0691381 A4 - 1996-07-17
- 16 RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND LAMINATED FILM
Publication info: ES2138186T T3 - 2000-01-01
- 17 BIODEGRADABLE RESIN FILM AND MOLDED OBJECT
Publication info: JP3327025B2 B2 - 2002-09-24
JP7247374 A - 1995-09-26
- 18 LAMINATED FILM
Publication info: JP3681426B2 B2 - 2005-08-10
JP7251475 A - 1995-10-03
- 19 LAMINATED FILM
Publication info: JP7251486 A - 1995-10-03
- 20 LAMINATED FILM
Publication info: JP7251487 A - 1995-10-03
- 21 LAMINATED FILM
Publication info: JP7251871 A - 1995-10-03
- 22 Laminate, laminate film and shaped article comprising inorganic laminar compound
Publication info: US5766751 A - 1998-06-16
- 23 Bio-degradable resin composition, film and shaped article
Publication info: US6146750 A - 2000-11-14
- 24 Resin composition, laminate, and laminate film

esp@cenet Family list view

- Publication info: US6316093 B1 - 2001-11-13**
- 25 Resin composition laminate and laminate film**
Publication info: US6426135 B1 - 2002-07-30
- 26 LAMINATE, LAMINATED FILM AND MOLDING**
Publication info: WO9519887 A1 - 1995-07-27
- 27 RESIN COMPOSITION, LAMINATE, AND LAMINATED FILM**
Publication info: WO9520010 A1 - 1995-07-27
- 28 BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION, FILM AND MOLDING**
Publication info: WO9520013 A1 - 1995-07-27

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide